Artigo Convidado

Avaliação da Capacidade de Adsorção de BTEX por Nanoestrutura Adsorvente Confeccionada com Argila Esmectita de Origem Brasileira

Jonei M. Costa, Giseli G. Farias, Esmeraldo F. A. Rebouças, Carla Dalmolinc & Wagner M. Pachekoskic

Visando oferecer uma alternativa ao tratamento de efluentes com complexos orgânicos solúveis, conhecidos como BTEX, foi desenvolvida uma nanoestrutura adsorvente seletiva de complexos orgânicos com argila de capacidade de troca catiônica de origem brasileira a partir de técnicas de processamento de substâncias minerais. As nanoestruturas foram preparadas com a argila esmectitas vermelha (ArVe) ativada com carbonato de sódio e cloreto de hexadecil trimetilamônia. Foi observado que a variação na concentração de BETX em solução é proporcional à concentração da ArVe organofílica e que as isotemas de adsorção são aderentes aos modelos de Langmuir e Freundlich, com exceção do benzeno, que apresentou dispersão entre o modelo e os dados experimentais. Os tempos de residência para a saturação da ArVe organofílica e a velocidade inicial de adsorção para cada solvente foram obtidos através dos dados calculados para a cinética de pseudo 2ª ordem e pelas isotermas de adsorção. Os resultados indicaram uma capacidade de adsorção semelhante e até melhor que argilas semelhantes obtidas em diferentes jazidas e que ou outros materiais tradicionalmente aplicados como adsorventes.

Palavras-chave: BTEX; argilas especiais; adsorção.

Aiming an alternative to the treatment of soluble organic complexes, known as BTEX, a nanostructure with selective capacity for the adsorption of organic complexes by cationic exchange was developed employing a natural brazilian clay and using mineral processing techniques. This nanostructures were made with an esmectite clay (Argila Vermelha – ArVe) activated by sodium carbonates and hexadecil trimetilamonium cloride. It was verified that the reduction of the BETX concentration in solution is proportional to the organophilic ArVe concentration and the adsorption isotherms were fitted to the Langmuir and Freundlich models, except for benzene, which presented some dispersion between model and experimental results. Residence times for the organofilic ArVe saturation and the initial adsorption rate for every solvent were obtained trought the calculated data for a pseudo-2nd-order kinectic and the adsorption isotherms. Results showed a similar or even better adsorption capacity than similar clays obtaind from different jazidas and than other materials traditionally employed in adsorption.

Keywords: BTEX; special clays; adsorption.

Introdução

Os compostos de hidrocarbonetos monoaromáticos, conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são compostos orgânicos voláteis encontrados em derivados de petróleo, presentes em muitas etapas de processos industriais sobre a forma de insumos básicos ou produtos. Tolueno, etilbenzeno e xilenos tem efeito nocivo sobre o sistema nervoso central, enquanto o benzeno apresenta metabólitos que levam ao câncer em organismos humanos. Embora sejam pouco solúveis, os chamados compostos BTEX são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lencol freático. Desta maneira, a contaminação pode ocorrer no solo e em águas subterrâneas, próximos a sítios de produção de petróleo e gás natural, postos de combustível, e outras áreas com tangues de estocagem contendo produtos relacionados ao petróleo.1,2

Entre as diversas tecnologias para tratamento de efluentes, a adsorção de contaminantes através de adsorventes seletivos é um método físico que vem atraindo atenção para a remoção de compostos com moderada solubilidade em água. Neste caso, são utilizados sólidos porosos com alta área superficial e afinidade química com a espécie a ser adsorvida (adsorbato), de maneira a inverter o processo de solvatação, deslocando as moléculas orgânicas da solução aquosa para a sua superfície.³ Há vários modelos matemáticos para descrever isotermas de adsorção, entretanto, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para aplicações em tratamento de águas e efluentes.⁴ De maneira simplificada, o modelo de Langmuir assume que a superfície do sólido adsorvente é lisa e homogênea, as interações laterais são desprezíveis e os processos de adsorção e desorção estão em equilíbrio dinâmico. O modelo de Freundlich é uma forma particular do modelo de Langmuir, aplicável apenas a uma determinada faixa de pressão de vapor, onde há a cobertura do adsorbato no equilíbrio é parcial da monocamada, ou seja, $0 < q_a < 1$. Neste caso, para uma espécie de concentração C_{a} na fase líquida, também no equilíbrio, o modelo de Freundlich é descrito por (onde $K_f e n$ são constantes):⁵

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{1}$$

Dentre os materiais com alta área superficial utilizados como adsorventes de compostos orgânicos encontram-se as argilas organofilizadas, ou seja, argilas que contem moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais.6 Desta maneira, cria-se um conjunto inorgânico-orgânico com microestruturas controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede.⁷ A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, alterando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica (ou organofílica). Atualmente já se encontram diversas aplicações para estas argilas quimicamente modificadas, tais como compostos de intercalação, descolorantes, agentes surfactantes, gelificantes, cargas minerais em nanocompósitos poliméricos (nanoclays), catalisadores, sensores eletroquímicos e eletrodos modificados.8

Algumas características são necessárias para que o processo de organofilização seja rápido e eficiente, como dimensões pequenas dos cristais, elevada capacidade de troca de cátions, e capacidade de inchamento em água. Dentre as configurações de argilas que podem ser modificadas, as do tipo bentonita são as que mais se ajustam a estes requerimentos.⁶ Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina, composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo a montmorilonita a mais comum. A montmorilonita possui uma carga negativa na superfície que é naturalmente balanceada por cátions inorgânicos trocáveis, como Na⁺ ou Ca²⁺. A hidratação destes cátions e a natureza polar de grupos silanóis (Si-O) existentes na argila, conferem uma natureza hidrofílica à superfície da montmorilonita.^{9,10} Entretanto, estes íons metálicos são facilmente substituídos por cátions surfactantes, tais como os íons alguilamônio, modificando drasticamente a natureza da superfície, tornando-a organofílica.¹¹ No estado da Paraíba encontra-se uma das maiores reservas brasileiras de argilas do tipo esmectita. O uso deste recurso natural nacional já vem sendo extensamente estudado, onde organofilização de argilas do tipo mintmorilonita mostrou bons resultados em diferentes aplicações, desde a produção de nanocompósitos para as indústrias automotiva e de embalagens, como no tratamento de substâncias contaminadas na indústria petrolífera e de metais pesados até sua aplicação como catalisadores em reações de estereficação.12-16

А organofilização de argilas brasileiras montmorilonita (esmectita) para o uso como adsorventes é comumente realizada através do tratamento com o sais auartenários de amônio como o cloreto de hexadecil trimetil amônio (Genamin CTAC-50) ou o cloreto de alquil benzil dimetil amônio (Arquad-B50).6 Com este procedimento, observou-se a formação de argilas com grande afinidade por tolueno e benzeno,^{14,17} indicando seu potencial uso para a remoção de soluções aquosas contaminadas com estes solventes.¹⁸ Entretanto, assim como em argilas bentonita obtidas em outras regiões do planeta, um estudo mais detalhado da cinética de adsorção e desorção dos compostos BTEX por argilas brasileiras organofilizadas tornase necessário para a aplicação desta metologia em situações reais. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e do sistema experimental. Desta maneira, argilas esmectita, do tipo montmorilonita, obtidas na região de Vitória da Conquista (BA), foram submetidas ao processo de organofilização e utilizadas como adsorventes em soluções aquosas saturadas de benzeno, tolueno, etilbenzeno ou xileno $[(C_6H_4(CH_3)_2)]$ para caracterização da cinética de adsorção de cada solvente e avaliar a capacidade destas nanoestruras na remoção de compostos BTEX e no tratamento destes tipos de efluentes.

Parte Experimental

Para o presente estudo foi utilizada uma amostra de bentonita de cor avermelhada, denominada Argila Vermelha (ArVe), Vitória da Conquista/BA, fornecida na forma *in natura* pela Companhia Brasileira de Bentonita Ltda. (CBB). Para o tratamento químico foi utilizado Na₂CO₃ (Synth) e cloreto de hexadecil trimetilamônia (GENAMIN CTAC50, fornecido pela Clariant).

A primeira etapa de ativação é chamada de solidificação da argila. Foi preparada uma dispersão aquosa 10% de argila vermelha pulverizada à 150 μ m, sob agitação a 2000 rpm por 15 min e, em seguida, foi adicionada uma solução de Na₂CO₃ na proporção de 80 meq/100 g de argila seca, mantendo-se a mesma agitação por mais 30 min. Após a sodificação, as nanoestruturas adsorventes foram obtidas através do

método direto,^{14,19} que consistiu na posterior adição do sal quartenário de amônio, na razão de 100 meq/100 g de argila seca, mantendo-se a agitação por mais 30 min. Desta maneira, a argila organifilizada foi obtida após os procedimentos de filtragem a vácuo e secagem a 60 °C e caracterizada pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de fluorescência de raios-x e análise termogravimétrica (TG).

As características mineralógicas da argila natural e da quimicamente modificada foram determinadas por difração de raios-x, utilizando um difratometro Shimadzu 7000 com tubo de raios-x de Cu, varredura de 1° a 180° e velocidade de 2°/min. A modificação da composição química da argila antes e após a organofilização foi determinada através de um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-x por comprimento de onda (Shimadzu XRF-1800), utilizando pastilhas de 10 mm para cada amostra, com velocidade de leitura de 20°/ min. O comportamento térmico foi determinado por termogravimetria, utilizando o equipamento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (vazão de 30 mL/ min) até 1000°C, onde foi analisada a variação de massa em função da temperatura.

Para a avaliação da capacidade de adsorção da argila, foram utilizadas diferentes soluções aquosas preparadas com compostos orgânicos do tipo BETX de pureza analítica e água deionizada. As concentrações utilizadas foram definidas de acordo com o limite de solubilidade de cada composto. As soluções foram preparadas a partir da dissolução de uma proporção adequada de cada reagente num volume máximo de até 24 µL de metanol como veiculo de solubilização, e completadas com água até atingir as concentrações de 0,0115 g.L⁻¹ para o benzeno (Cronaline); 0,0230 g.L⁻¹ para o etilbenzeno (Merk); 0,0915 g.L⁻¹ para o tolueno (Dinâmica); e 0,0565 g.L⁻¹ para o xileno (Fmaia).²⁰

A avaliação da velocidade de adsorção foi feita pela análise das curvas de cinética de pseudo 2^a ordem, e a capacidade de adsorção pelas isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Para a construção destas curvas foram adicionadas diferentes quantidades (variando de 0,16 g a 1,60 g) da argila organofilizada (ArVe organofilica) à 45mL de cada uma das soluções de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno. As misturas foram mantidas a 25°C, e após 24h de reação todos os frascos contendo argila foram centrifugados a 1800 rpm por 3min, com o objetivo de separar as fases sólida e líquida. Uma fração 5mL de cada uma das soluções de BETX foi diluída em 5mL de água deionizada, em recipientes apropriados para cromatografia (*head space*). A concentração de compostos orgânicos remasnecentes na solução foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (coluna VOCOL, 60 M). A partir destes dados, a quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre a quantidade de composto adicionado e o restante na solução de equilíbrio, e as isotermas de adsorção foram construídas analisando a quantidade adsorvida pela concentração remanescente em solução.

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

A análise de difração de raios-x da ArVe mostra a existência de minerais mais resistentes ao intemperismo, como quartzo e hematita. A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos para a ArVe natural e a ArVe organofilizada, onde a letra M indica os picos mais característicos da montmorilonita, C da caulinita e Q do quartzo, obtidos a partir do ICDD. Os picos indentificados como o mineral montmorilonita [(Ca)NaO₃(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂], em 6,5°, 19,9° e 26,7°, caracterizam a presença do grupo da esmectita nas argilas estudadas.²¹

A partir da lei de Bragg, é possível calcular o espaçamento basal da estrutura destas argilas utilizando o pico de maior intensidade, $(6,5^{\circ})$, característico da direção cristalográfica d(001).²² Através da comparação dos valores obtidos para a amostra de argila natural e da argila modificada pode-se avaliar a obtenção de uma nanoestrura modificada. Na montmorilonita natural, o d(001) está em torno de 1,2 a 1,5 nm. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as camadas de argila, a medida do espaçamento basal aumenta, formando estruturas do tipo pseudo tri-camadas.⁶ De fato, os valores calculados para as distâncias basais nas argilas natural e modificada a partir dos difratogramas da Figura 1 foram de 1,5 nm e 2,0 nm, respectivamente. Além disso, o difratograma da argila organofilica

apresenta múltiplos picos, não observados para a argila natural. Este efeito é explicado pela exitência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais e a presença de água adsorvida entre as galerias de argilas parcialmente orgnifilizadas, proporcionando a separação das camadas e o aparecimento de novos picos.²² Este resultado caracteriza uma modificação típica de argilas organofilizadas, sendo fundamental para identificação de uma nanoestrutura adsorvente de complexos orgânicos.



Figura 1. Difratogramas de raio-X da argila vermelha natural (acima) e da argila vermelha organofílica (abaixo).

A Tabela 1 mostra os resultados da caracterização química por espectroscopia de fluorescência de raios-x. Estes resultados não indicam grandes alterações nos elementos estruturais da argila após a organofilização. Através destes resultados, caracteriza-se a argila estudada pela presença principal dos óxidos constituintes SiO2, Al_2O_3 , Fe_2O_3 e os principais cátions trocáveis Mg^{2+} , Na^+ , $Ca^{2+,23}$ Entretanto, nota-se uma redução nas concentrações de MgO, CaO, Na₂O, TiO₂ devido à substituição destes cátions, presentes nos espaçamentos interlamelares, pelos íons provenientes do sal quartenário de amônia. Esta substituição isomórfica propicia mudanças nas características da argila natural para organofílica, mas como a técnica não foi adaptada à identificação de compostos contendo carbono, não foi possível identificar os compostos derivados da intercalação de surfactantes orgânicos na argila.

Tabela	1.	Composições	químicas	da ArVe	natural e	organofilizada
obtidas	por	espectroscopi	a de fluore	escência d	e raios-X.	

Commonto	Concentração (%)			
Composto	Natural	Organofílica		
SiO ₂	61,17	62,52		
Al ₂ O ₃	25,07	20,37		
Fe ₂ O ₃	10,69	10,09		
MgO	1,99	2,66		
CaO	0,14	0,19		
SO3		0,33		
Na ₂ O		0,43		
Outros	0,94	3,41		

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado, assim como as etapas de desidratação e decomposição da argila. A Figura 2 apresenta os termogramas obtidos para as amostras de argila natural e modificada.

Pode ser percebido que a ArVe natural possui um pico endotérmico a 89,9 °C, correspondente à perda de 4,23 % da massa inicial. Este evento foi identificado como a eliminação da água presente na superfície e nos interstícios da argila. O valor está deslocado do esperado para a água devido ao processo de secagem, que reduz a interação da argila com a água, causando sua eliminação a uma temperatura inferior. O segundo pico endotérmico a 487,5 °C corresponde a reação de desidroxilação, que promoveu a perda de 7,13 % da massa.⁸

Na análise da ArVe organofílica é observado um

pico endotérmico a 61,6 °C correspondente à perda de 1,23 % de água presente na superfície. Este valor deslocado deve-se à redução da interação entre a água e a argila em virtude da característica hidrofóbicas da argila organofílica, que facilita a perda de água. É observado um pico endotérmico à 240,1°C, que corresponde à degradação do cloreto de hexadecil trimetilamônia, com a perda de 16,74% de massa da amostra. O pico exotérmico em 293,0 °C, com perda de 3,5% de massa, também corresponde a uma segunda degradação do sal quaternário de amônio8. Portanto, é possível determinar que a massa total de cloreto de hexadecil trimetilamônia perdida da amostra foi de 20,24%. O pico endotérmico, observado em 477,6 °C, corresponde à reação de desidroxilação²¹.



Figura 2. Termogramas obtidos para as amostras ArVe natural (acima) e modificada (abaixo).

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

0.45

0.40

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e do sistema experimental, e é geralmente descrita como uma cinética de pseudo 2^a ordem,²⁰ expressa na forma da Equação 2:

$$\frac{\mathrm{d}qt}{\mathrm{d}t} = \mathrm{K}(\mathrm{q}_{\mathrm{e}} - \mathrm{q}_{\mathrm{t}})^2 \tag{2}$$

Nesta equação, K é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 2^a ordem (g.mg⁻¹.min) e q_e é a quantidade orgânicos adsorvidas no equilíbrio (mg.g⁻¹). Esses parâmetros podem ser obtidos através de um gráfico da taxa de adsorção em função do tempo. A fração (Kq_e^2) é a velocidade de adsorção inicial em mg.g⁻¹.h⁻¹.

dC/dt = -8,687.t(-0,996)

A Figura 3(a-d) mostra os valores obtidos através da cromatografia gasosa para as concentrações em solução de cada solvente BETX em diversos tempos. Observase uma saturação da capacidade de adsorção da argila com o tempo, que varia para cada solvente, sendo 188 min para o benzeno, 176 min para o etilbenzeno, 248 min para o tolueno e 195 min para o xileno. A partir destes gráficos, os parâmetros da cinética de pseudo 2^a ordem foram obtidos através do Originde acordo com a Equação (2). Os parâmetros obtidos para cada solvente, incluindo a velocidade de adsorção inicial, dada por (Kq_e^2) , encontram-se na Tabela 2, enquanto que a Figura 4(a-d) mostra as curvas de cinética de pseudo 2^a ordem.

A maior velocidade de adsorção ocorre para o etilbenzeno, seguido pelo xileno e tolueno, enquanto



0.6

Figura 3. Taxa de adsorção da nanoestrutura de argila para cada solvente BETX; a)benzeno, b)etilbenzeno, c)tolueno, d)xileno, seguindo a cinética de pseudo-2^a ordem descrita pela Equação 2.

que a velocidade de adsorção de benzeno foi a menor observada. Por outro lado, a quantidade adsorvida de benzeno foi maior (0,1987g/mL), em comparação com o tolueno (0,0881g/mL), etilbenzeno (0,0819g/mL) e xileno (0,0783g/mL). São observadas relações entre a velocidade inicial de adsorção, o tempo de saturação das argilas, a concentração de nanoestrutura de argila e a solubilidade em água a 25°C para o etilbenzeno, tolueno e xileno. Quanto menor a solubilidade em água (etilbenzeno < xileno < tolueno) maior a velocidade inicial de adsorção e menor o tempo para saturação e consequentemente será necessária maior concentração de nanoestrutura para remover por completo os complexos orgânicos dissolvidos. Esta relação, entretanto, não parece válida para o benzeno, visto a baixa corelação das equações de adsorção e cinética para este solvente.

Tabela 2. Parâmetros da curva de cinética de pseudo 2^a ordem do benzeno obtidos a partir das curvas experimentais de taxa de adsorção apresentadas na Figura 3.

	q_{e}	$K.q_e^2$	K	r ² *
Benzeno	11,5620	0,4779	0,015650	0,9994
Etilbenzeno	17,1909	7,7712	0,000435	0,9999
Tolueno	62,9327	3,0336	0,000083	0,9966
Xileno	37,3412	3,2592	0,000220	0,9975

 $^{{}^{*}p^2}$: quadrado do coeficiente de correlação de Pearson, e representa a medida de proporcionalidade entre a variabilidade em uma variável (q_e) que é explicada pela variabilidade da outra variável (Kq_e^2).



Figura 4. Curva para cinética de pseudo 2ª ordem de cada solvente estudado: a) benzeno, b) etilbenzeno, c) tolueno e d) xileno.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 5 mostra as curvas de adsorção para cada uma das soluções estudas de BETX. A análise da adsorção de de cada solvente pela ArVe organofílica mostrou que a concentração dos compostos BETX em solução é reduzida em função do aumento da concentração de argila, para um período de 24 h de reação.



Figura 5. Concentração de cada solvente no equilíbrio em função da quantidade de argila organofilica adicionada nas soluções.

A partir das curvas mostradas na Figura 5, foram obtidas as equações para estimar a massa de argila necessária para remover completamente os compostos orgânicos dissolvidos. Estas equações foram desenvolvidas utilizando regressão não-linear das curvas até o valor zero da concentração dos solventes orgânicos. Para esta regressão foi utilizado o software Origin. A Tabela 3 lista as equações desenvolvidas para cada solvente, assim como a massa de argila necessária para completa remoção dos compostos de BETX nas soluções saturadas estudadas.

Para a solução de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno os parâmetros para equação de Langmuir e Freundlich são mostrados na Tabela 4. A Figura 6 exibe as curvas de adsorção para o benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno obtidas a partir destas equações. Observa-se que a maior eficiência de adsorção ocorreu para os solventes tolueno e xileno.

A Tabela 5 mostra a relação entre a velocidade inicial de adsorção, máxima concentração de argila

estimada para a remoção de 100% dos contaminantes e as propriedades dos solventes. Pode ser percebido que a máxima velocidade de adsorção é mais acentual para complexos orgânicos de baixa solubilidade em água e maior massa molar, com exceção do benzeno. A baixa solubilidade indica uma interação química fraca entre as moléculas de água e as moléculas do solvente. Desta forma, o deslocamento das moléculas orgânicas da água para o espaço interlamelar das nanoestruturas adsorventes é facilitado. Portanto, a solubilidade dos complexos orgânicos influencia diretamente na velocidade inicial de adsorção. Consequentemente, será necessária uma menor concentração de nanoestruturas de argila para promover a completa adsorção dos complexos orgânicos dissolvidos, visto que há menos moléculas disponíveis para preencher os sítios ativados do espaço interlamelar das nanoestruturas.

Tabela 3. Concentração limite de argila organofilica estimada para a completa adsorção das soluções saturadas de BETX, obtida através das equações geradas pelos resultados experimentais apresentados na Tabela 3.

Solução	Concentração Limite (g/mL)	Equação	R ² *
Benzeno	0,1987	$C_{equilibrio} = 5,473 C_{argila}^{-0,219}$	0,82197
Etilbenzeno	0,0819	$C_{equilibrio} = 0,138C_{argila}^{-0,772}$	0,95298
Tolueno	0,0881	$C_{equilibrio} = 0,135C_{argila}^{-0,681}$	0,97882
Xileno	0,0783	$C_{equilibrio} = 0,269C_{argila}^{-0,837}$	0,98825

 Tabela 4. Parâmetros utilizados para a construção das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos compostos BETX na argila organofílica.

Salmažas	Langmuir		Freundlich		
Soluções	Equação	R ² *	Equação	R ² *	
Benzeno	$\frac{Ce}{q_e} = \frac{0,838}{b} + \frac{1}{0,109}$	0,67568	$q_e = 0,00085C_e^{1/0,399}$	0,47354	
Etilbenzeno	$\frac{Ce}{q_e} = \frac{0,074}{b} + \frac{1}{0,290}$	0,95869	$q_e = 0,318 C_e^{1/1,025}$	0,91736	
Tolueno	$\frac{Ce}{q_e} = \frac{0,319}{b} + \frac{1}{0,177}$	0,95898	$q_e = 0,260 C_e^{1/1,103}$	0,92392	
Xileno	$\frac{Ce}{q_e} = \frac{0,618}{b} + \frac{1}{0,183}$	0,96938	$q_e = 0,431 C_e^{1/1,294}$	0,95181	

A adsorção de compostos isolados de BETX através do ajuste das curvas teóricas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais para carvão ativado granulado (Carbono 119) já foi estudada,



Figura 6. Isotermas de Langmuir (vermelho) e Freundlich (azul) descrevendo a adsorção dos compostos a) benzeno; b) etilbenzeno; c) tolueno; e d) xileno na argila organofílica estudada. Os pontos indicam os resultados experimentais.

apresentando valores inferiores que os parâmetros apresentados na Tabela 4. Por outro lado, estudos semelhantes foram realizados com argila montmorilonita proveniente da região de Columbia, EUA, com altos teores de esmectita e organofilizada com três cátions orgânicos distintos, trimetilfenilamônio (TMPA), trimetilamônio (ADAM) e hexadecitrimetilamônio (HDTMA).²⁰ Os resultados foram semelhantes aos apresentados para a argila organofilizada de origem nacional, indicando uma potencial aplicação para estas nanoestruturas.

Conclusões

A argila bentonita retirada da região de Vitória da Conquista (BA) foi tratada quimicamente para formar uma nanoestrutura adsorvente, denominada ArVe organofílica. Esta nanoestrutura organofilizada foi capaz de reduzir a concentração de compostos orgânicos do tipo BETX dissolvidos em água e pode ser utilizada para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.

Foi observado que a variação na concentração de BETX em solução é proporcional à concentração da ArVe organofílica. As isotemas de adsorção são aderentes aos modelos de Langmuir e Freundlich, com exceção do benzeno, que apresentou dispersão entre o modelo e os dados experimentais. Os tempos de residência para a saturação da ArVe organofílica e a velocidade inicial de adsorção para cada solvente foram obtidos através dos dados calculados para a cinética de pseudo 2^a ordem e pelas isotermas de adsorção. Os resultados indicaram uma capacidade de adsorção semelhante e até melhor que argilas semelhantes obtidas em diferentes jazidas e que ou outros materiais tradicionalmente aplicados como adsorventes.

Soluções	Velocidade de adsorção (mg.g-1.min-1)	Concentração máxima de ArVe (g/L)	Solubilidade (mL/L)	Massa Molar (g)	Tempo de adsorção (min)
Tolueno	3,0	0,09	515	92,1	248
Xileno	3,3	0,08	175	106,1	195
Etilbenzeno	7,8	0,08	152	106,1	176
Benzeno	0,5	0,20	1780	78,1	188

Tabela 5. Velocidade inicial de adsorção e concentração máxima de argila calculadas para cada solvente.

Agradecimentos

A Central de Tratamento de Efluentes e Líquidos (CETREL S/A) pela disponibilidade dos laboratórios e financiamento da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamorra, P.; Leal, E.S. Quim. Nova 2004, 27, 441.
- Corseuil, H.X.; Marins, M. D.M. Bol. téc. PETROBRAS 1998, 41, 133.
- Woodard, F.; Industrial Waste Treatment Handbook. [S.I.]: Butterworth–Heinemann, 2001.
- 4. Suzukl, M.; Adsorption engineering. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- Thomas, W. J.; Crittenden, B. Adsorption Technology and Design. Amsterdan:Elselvier, 1998.
- 6. De Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. Cerâmica 2008, 54, 213.
- 7. Kakegawa, N.; Ogawa, M. Appl. Clay. Sci. 2002, 22, 137.
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. Quim. Nova 2007, 30, 1282.
- 9. Permien, T.; Lagaly, G. Colloid Polym. Sci. 1994, 272, 1306.
- Mortland, M. M.; Sun, S.; Boyd, S. A. Clays Clay Minerals 1990, 38, 113.
- Boyd, S. A.; Sun, S.; Lee, J. F.; Mortland, M. M. Clays Clay Minerals 1988, 36, 125.
- 12. Valenzuela-Diaz, F. R. Key Eng. Mater. 2001, 189-191, 203.
- Pereira, K. R. O.; Hanna, R. A.; Vianna, M. M. G. R.; Pinto, C. A.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela-Diaz, F. R.; Mater. Res. 2005, 8, 1.
- Pereira, K. R. O.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela-Diaz, F. R. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, REMAP 2007, 2, 1.
- Rezende, M. J. C.; Pereira, M. S. C.; Santos, G. F. N.; Aroeira, G. O. P.; Albuquerque Jr., T. C.; Suarez, P. A.; Pinto, A. C. J. Braz. Chem. Soc. 2012, 23, 1209.
- Frois, S. R.; Grassi, M. T.; Fernandes, T. C.; Barreto, R. A. dos S.; Abate, G. Quim. Nova 2011, 34, 462.

- Redding, A. Z.; Burns, S. E.; Upson, R. T., Anderson, E. F. J. Colloid Interface Sci. 2002, 250, 261.
- Vianna, M. M. G. R.; Dweck, J.; Kozievitch, V. F. J.; Valenzuela-Diaz, F. R.; Büchler, V. M. J. Therm. Anal. Calorim. 2005, 82, 595.
- Silva, A. A.; Valenzuela-Diaz, F. R.; Martins, G. S. V.; Rodrigues, M. G. F. Cerâmica **2007**, 53, 417.
- Sharmasarkar, S.; Jaynes, W. F.; Vance, G. F. Air and Soil Pollution 2000, 119, 257.
- Santos, P. D. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1989.
- Pozsgay, A.; Cráter, T.; Százdi, L.; Müller, P.; Sajó, I.; Pukánszky, B. Europ. Polym. J. **2004**, 40, 27.
- 23. Murray, H. H. Applied Clay Mineralogy. Elsevier:Oxford, 2007.
- Tavares, J. K. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2007.

Jonei M. Costa¹, Giseli G. Farias¹, Esmeraldo F. A. Rebouças², Carla Dalmolin³ & Wagner M. Pachekoski^{3*}

¹Central de Tratamento de Efluentes e Líquidos (CETREL S/A). Av. Atlântica, s/n, CEP, Camaçari, BA, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA). Rua Barão de Jeremoabo, s/s, Ondina, CEP 40170-115, Salvador, BA, Brasil

³Área de Materiais, SENAI Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia (Cimatec). Av. Orlando Gomes 1845, CEP 41650-010, Salvador, BA, Brasil

*e-mail: wagner.pachekoski@fieb.org.br